

51

Int. Cl.:

C 07 f, 7/22

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 26/03

≡ US 3 894 066

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 304 617

Aktenzeichen: P 23 04 617.5

Anmeldetag: 31. Januar 1973

Offenlegungstag: 14. August 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von höheren Alkylzintrichloriden

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Schering AG, 1000 Berlin und 4619 Bergkamen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

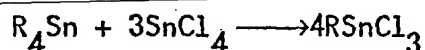
72

Als Erfinder benannt: Buschhoff, Max, Dipl.-Chem. Dr., 4628 Lünen; Müller, Karl Heinz, Dr., 4712 Werne

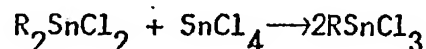
DT 2 304 617

Verfahren zur Herstellung von höheren Alkylzinntrichloriden

Alkylzinntrichloride sind wichtige Vorstufen zur Herstellung von Polyvinylchlorid-Stabilisatoren. Die Übertragung von Alkylgruppen auf das Zinnatom kann auf verschiedenem Wege vorgenommen werden (W.P. Neumann: Die organische Chemie des Zinns, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart, 1967, Seite 16 - 35). Man erhält jedoch meistens ein Gemisch höher alkylierter Zinnchloride. Das gilt insbesondere für die Herstellung der Alkylzinnchloride aus Zinntetrachlorid und Alkylaluminiumverbindungen, wobei ein Gemisch aus Trialkylzinnchlorid und Tetraalkylzinn entsteht. Die niederen Alkylierungsstufen sind dann durch die sogenannte Komproportionierung zugänglich (loc. cit. Seite 41 - 43). Alkylzinntrichloride erhält man z.B. durch Komproportionierung von Zinntetraalkylen mit Zinntetrachlorid:



Die Herstellung der Alkylzinntrihalogenide nach diesem Verfahren ist aber auf wenige Alkylgruppen (z.B. Vinyl) beschränkt, oder verläuft nur in einem speziellen Lösungsmittel ($POCl_3/P_2O_5$). Der Grund für diese Schwierigkeit ist darin zu sehen, daß sich der zur vollständigen Komproportionierung nötige Schritt



nur in den genannten Ausnahmefällen verwirklichen läßt. Es sind jedoch Methoden entwickelt worden, nach denen Alkylzinntrichloride neben Dialkylzinn- bzw. Trialkylzinnchloriden entstehen (DT-PS 1 161 893, GB-PS 739 883). Aus solchen Gemischen können Alkylzinntrichloride z.B. durch Destillation erhalten werden. Diese Methode

wird aber infolge der hohen Siedepunkte der längerkettigen Alkylzinntrichloride stark eingeschränkt und kommt praktisch nur für die Herstellung der niederen Alkylzinntrichloride infrage.

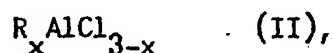
Die einfachste Möglichkeit, die höheren Alkylzinntrichloride herzustellen, wäre die Übertragung von nur einem solcher Alkylreste auf SnCl_4 . Dies konnte jedoch ausgehend von den technisch leicht zugänglichen höheren Aluminiumtrialkylen oder den höheren Alkylaluminiumchloriden bisher nicht verwirklicht werden.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von höheren Alkylzinntrichloriden der allgemeinen Formel I



gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

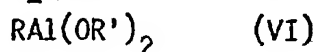
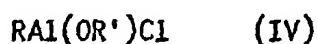
a) höhere Alkylaluminiumverbindungen der allgemeinen Formel II



in der x 1, 2 oder 3 ist, oder Gemische dieser Verbindungen mit den berechneten Mengen von Aluminiumalkoholaten der allgemeinen Formel III



zu Verbindungen der allgemeinen Formeln IV, V oder VI



oder zu Gemischen dieser Verbindungen umgesetzt, und daß man

409833/0999

b) die Verbindungen der allgemeinen Formeln IV bis VI mit den berechneten Mengen Zinntetrachlorid umgesetzt und die entstandenen Organozinnverbindungen der allgemeinen Formel I nach saurer Hydrolyse der Aluminiumverbindungen isoliert,

wobei R und R' geradkettige oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und wobei R' insbesondere den Isopropyl-, den sek. Butyl- oder den tert. Butylrest bedeuten.

Höhere Alkylaluminiumalkoholate sind bisher nicht durch Komproportionierung aus höheren Alkylaluminiumverbindungen und Aluminiumalkoholaten hergestellt worden. Auf diese Weise wurden bisher lediglich die Methyl- und Äthylverbindungen erhalten (A. V. Grosse;

J. M. Mavity : J. Org. Chem. 5 (1940) 118, 119). Ähnlich verhält es sich mit den Alkylalkoxyaluminiumchloriden (DT-PS 1 070 179). Wegen der bekanntermaßen geringen Reaktivität höherer Alkylaluminiumverbindungen im Vergleich zu den niederen Homologen, eine Eigenschaft, die man z.B. bei Komplexbildungsreaktionen beobachten kann, war nicht vorauszusehen, daß sich höhere Alkylaluminiumverbindungen mit Aluminiumalkoholaten in einfacher Weise zu den höheren Alkylaluminiumalkoholaten oder den höheren Alkylalkoxyaluminiumchloriden umsetzen lassen.

Die Herstellung höherer Alkylzinntrichloride durch Umsetzung von SnCl_4 mit dem Reaktionsprodukt aus höheren Alkylaluminiumverbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}_x\text{AlCl}_{x-3}$ ($x = 1, 2, 3$) mit Aluminiumalkoholaten der allgemeinen Formel $\text{Al}(\text{OR}')_3$ gelingt Überraschenderweise gut.

409833/0999

Bisher war nur Diäthylaluminiumäthylat mit Zinntetrachlorid in Äther umgesetzt worden (W. P. Neumann: Liebigs Ann. Chem. 653 (1962) 163). Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Destillation. Eine solche Herstellungsmethode kann aber wegen der thermischen Instabilität des entstandenen $\text{Cl}_2\text{AlOC}_2\text{H}_5$ -Äther-Komplexes für höhere Alkylzinntrichloride als das Äthylzinntrichlorid praktisch nicht mehr angewandt werden.

Da die höheren Alkylaluminiumverbindungen schwächere Alkylierungsmittel sind als ihre niederen Homologen, sollte man erwarten, daß höhere Dialkylaluminiumalkoholate noch schwächere Alkylierungsmittel sind als das Diäthylaluminiumäthylat. Es ist daher überraschend, daß die höheren Alkylaluminiumalkoholate bzw. die höheren Alkylalkoxyaluminiumchloride zur Monoalkylierung des SnCl_4 verwendet werden können.

Zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren genannten Stoffe bringt man die höheren Alkylaluminiumverbindungen mit dem Aluminiumalkoholat im Molverhältnis 4 : 1 bis 1 : 2 zur Reaktion. Die Reaktionstemperaturen können zwischen Raumtemperatur und der Zersetzungstemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise jedoch zwischen 40°C und 120°C , liegen. Zur Durchführung dieser Umsetzung legt man z.B. die Alkylaluminiumverbindung unter Schutzgas vor und gibt unter Rühren das Aluminiumalkoholat zu. Die Reaktion ist schwach exotherm. Die reinen Reaktionsprodukte sind in den meisten Fällen klare, farblose Flüssigkeiten. Mit steigender Kohlenstoffzahl des Alkylrestes sind sie viskos und schließlich fest.

Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Es können auch technische Ausgangsstoffe verwendet werden. In diesem Fall sind die Reaktionsprodukte meist leicht gefärbt und enthalten oft geringe Mengen an Trübstoffen. Solche Reaktionsprodukte können aber ohne Nachteil weiterverarbeitet werden. Eine Reinigungsoperation ist nicht erforderlich. Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines indifferenten organischen Lösungsmittels durchgeführt werden. Die erfindungsgemäß hergestellten höheren Alkylaluminiumalkoholate und Alkylalkoxyaluminiumchloride sind bis auf wenige Ausnahmen gegen Luftsauerstoff und Wasser empfindlich.

Zur Umsetzung der höheren Alkylaluminiumalkoholate bzw. der höheren Alkylalkoxyaluminiumchloride mit dem Zinntetrachlorid nach dem erfindungsgemäßen Verfahren legt man zweckmäßig das Zinntetrachlorid in einem geeigneten Reaktionsgefäß vor und gibt unter Schutzgas die berechnete Menge (Molverhältnis 2 : 1 bis 1 : 1) der Alkylaluminiumverbindung zu.

Die Umsetzungstemperaturen können zwischen Raumtemperatur und der Zersetzungstemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise jedoch unterhalb 80°C, liegen. Zur Vervollständigung der Reaktion gibt man dann ebenfalls bei Temperaturen unterhalb 80°C einen Äther, vorzugsweise Di-n-butyläther, hinzu und hydrolysiert nach beendeter Reaktion die entstandene Aluminiumverbindung durch Einfließenlassen des Reaktionsgemisches in eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff. Nach Phasentrennung und Abdestillieren des Äthers bleibt das höhere Alkylzinntrichlorid als Flüssigkeit oder als niedrigschmelzender Feststoff hoher Reinheit zurück. Der Anteil höher alkylierter Zinnverbindungen liegt im allgemeinen unter 5 %.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll durch folgende Beispiele näher erläutert werden.

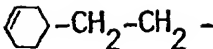
Beispiel 1

890 g (2,4 Mol) Trioctylaluminium werden unter Stickstoff als Schutzgas in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 85°C erwärmt. Anschließend gibt man unter Rühren bei 85-95°C 240 g (1,2 Mol) Aluminiumisopropylat zu. Wenn die Zugabe beendet ist, rührt man die Reaktionsmischung 1 Stunde lang bei 85°C. Nach dem Abkühlen erhält man 1130 g Dioctylaluminiumisopropylat. Es ist eine Flüssigkeit, die bei 20°C eine Dichte von 0,85 g/cm³ und eine Viskosität von ca. 28 cSt besitzt.

Beispiele 2 bis 11

Wie im Beispiel 1 beschrieben werden Alkylaluminiumverbindungen mit Aluminiumalkoholaten umgesetzt:

Beispiel	$\frac{R_x AlCl_{3-x}}{R_x}$	R' in $Al(OR')_3$	$\frac{R_x AlCl_{3-x}}{Al(OR')_3}$	Temperatur in °C	$R_x Al(OR')_y Cl_z$
2	C_4H_9 3	iC_3H_7	2 : 1	50 - 80	$(C_4H_9)_2 Al-O-iC_3H_7$
3	iC_4H_9 3	iC_4H_9	2 : 1	20 - 60	$(iC_4H_9)_2 Al-O-iC_3H_7$
4	C_8H_{17} 3	sec. C_4H_9	2 : 1	20 - 50	$(C_8H_{17})_2 Al-O-sec.C_4H_9$
5	C_8H_{17} 3	tert. C_4H_9	2 : 1	100 - 120	$(C_8H_{17})_2 Al-O-tert.C_4H_9$
6	C_8H_{17} 3	C_8H_{17}	2 : 1	100 - 120	$(C_8H_{17})_2 Al-O-C_8H_{17}$
7	C_8H_{17} 3	iC_8H_{17}	2 : 1	100 - 120	$(C_8H_{17})_2 Al-O-iC_8H_{17}$
8	$C_{14}H_{29}$ 3	iC_3H_7	2 : 1	35 - 115	$(C_{14}H_{29})_2 Al-O-iC_3H_7^{2)}$
9	$C_{18}H_{37}$ 3	iC_3H_7	2 : 1	105 - 120	$(C_{18}H_{37})_2 Al-O-iC_3H_7^{2)}$
10	C_8H_{17} 3	sec. C_4H_9	1 : 2	20 - 120	$C_8H_{17} Al(O-sec.C_4H_9)_2$
11	C_8H_{17} 1,5 ³⁾	iC_3H_7	1 : 1	60 - 70	$C_8H_{17} Al(OiC_3H_7)Cl$
12	C_8H_{13} 3 ¹⁾	iC_3H_7	2 : 1	70 - 85	$(C_8H_{13})_2 Al-O-iC_3H_7^{1)}$

- 1) $C_{8}H_{13} =$  -
- 2) bei Raumtemperatur fest
- 3) Octylaluminiumsesquichlorid

Beispiel 13

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Claisenaufsatz, Thermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter gibt man 520 g (2 Mol) $SnCl_4$. Dazu tropft man unter Rühren und Kühlen bei $40^{\circ}C$ innerhalb von 30 Minuten 329 g (1,05 Mol) Dioctylaluminiumisopropylat. Man läßt 15 Minuten bei $40^{\circ}C$ rühren und tropft dann ebenfalls unter Rühren und Kühlen bei $40-50^{\circ}C$ 260 g (2 Mol) Di-n-butyläther zu. Etwa 15 Minuten nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgemisch in 350 ml einer eisgekühlten 3 %igen wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff einfließen. Man trennt die organische Phase ab und erhält nach Abdestillieren des Di-n-butyläthers unter vermindertem Druck 680 g Rohprodukt mit einem Zinngehalt von 33,9 % (ber. 35,09 %). Das entspricht einer Ausbeute von 97 %, bezogen auf das eingesetzte Zinn in Form des $SnCl_4$.

Beispiele 14 bis 22

Wie in Beispiel 13 beschrieben wird $SnCl_4$ mit Alkylaluminiumalkoholat bzw. Alkylalkoxyaluminiumchlorid umgesetzt:

Bei- spiel	$R_x Al(OR')_y Cl_z$	Molverh. Sn/Al	Temp. in °C	R-SnCl ₃	% Ausbeute
14	$(iC_4H_9)_2Al-O-iC_3H_7$	2 : 1	40	$iC_4H_9SnCl_3$	80
15	$(C_4H_9)_2Al-O-iC_3H_7$	2 : 1	40	$C_4H_9SnCl_3$	86
16	$(C_8H_{17})_2Al-O-iC_3H_7$	2 : 1	70	$C_8H_{17}SnCl_3$	90
17	$C_8H_{17}Al(O-iC_3H_7)Cl$	1 : 1	25	$C_8H_{17}SnCl_3$	80
18	$(C_8H_{17})_2Al-O-sec.C_4H_9$	2 : 1	40	$C_8H_{17}SnCl_3$	95
19	$(C_8H_{17})_2Al-O-tert.C_4H_9$	2 : 1	40	$C_8H_{17}SnCl_3$	95
20	$(C_{14}H_{29})_2Al-O-iC_3H_7$	2 : 1	60	$C_{14}H_{29}SnCl_3$	80
21	$(C_{18}H_{37})_2Al-O-iC_3H_7$	2 : 1	60	$C_{18}H_{37}SnCl_3$ ²⁾	72
22	$(C_8H_{13})_2Al-O-iC_3H_7$ ¹⁾	2 : 1	40	$C_8H_{13}SnCl_3$ ¹⁾	90

1) $C_8H_{13} =$  $-CH_2-CH_2-$

2) bei Raumtemperatur fest

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Herstellung von höheren Alkylzinntrichloriden der allgemeinen Formel I



dadurch gekennzeichnet, daß man

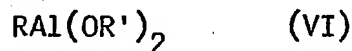
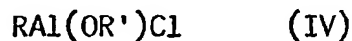
a) höhere Alkylaluminiumverbindungen der allgemeinen Formel II



in der x 1, 2 oder 3 ist, oder Gemische dieser Verbindungen mit den berechneten Mengen von Aluminiumalkoholaten der allgemeinen Formel III



zu Verbindungen der allgemeinen Formeln IV, V oder VI



oder zu Gemischen dieser Verbindungen umsetzt, und daß man

b) die Verbindungen der allgemeinen Formeln IV bis VI mit den berechneten Mengen Zinntetrachlorid umsetzt und die entstandenen Organozinnverbindungen der allgemeinen Formel I nach saurer Hydrolyse der Aluminiumverbindungen isoliert,

wobei R und R' geradkettige oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 3

409833/0999

SCHERING AG
Patentabteilung

eingegangen am 24.2.73

2304617

-10-

bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und wobei R' insbesondere den Isopropyl-, den sek. Butyl- oder den tert. Butylrest bedeuten.

409833/0999

